

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1983-737536  
DERWENT-WEEK: 198333  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photomask for LSI prodn. - uses glass supporting base on which metal layer, such as chromium, is formed. NoAbstract

PATENT-ASSIGNEE: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD[KONS]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0209812 (December 28, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 58114037 A	July 7, 1983	N/A	003	N/A

INT-CL (IPC): C03C017/09; C03C021/00; G03F001/00; H01L021/30

ABSTRACTED-PUB-NO:

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

TITLE-TERMS:

PHOTOMASK LSI PRODUCE GLASS SUPPORT BASE METAL LAYER CHROMIUM FORMING  
NOABSTRACT

DERWENT-CLASS: G06 L03 P84 U11

CPI-CODES: G06-D06; G06-E02; L03-D03B;

CLIPPEDIMAGE= JP358114037A

PAT-NO: JP358114037A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58114037 A

TITLE: BLANK MATERIAL FOR PHOTOMASK

PUBN-DATE: July 7, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MASUMOTO, KUNIO

ONO, SAKAE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

N/A

APPL-NO: JP56209812

APPL-DATE: December 28, 1981

INT-CL (IPC): G03F001/00;C03C017/09 ;C03C021/00 ;H01L021/30

US-CL-CURRENT: 430/5

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a glass support which is free from change in flatness even if the substrate is subjected to a chemical tempering treatment by cooling a glass substrate precisely slowly thereby making residual strain slight.

CONSTITUTION: A glass plate is cooled precisely slowly by taking at least 2hr from the slow cooling point thereof down to the strain point to make the residual strain at the center in the thickness of the glass plate  $\leq 5 \mu\text{m}/\text{cm}$ ; thereafter, the surface is polished to a flat surface and is tempered by an ion exchange treatment. Since the strain is decreased slight by the precision slow cooling, flatness is not degraded even if the glass plate is subjected to the ion exchange treatment, and the glass substrate having good quality is obtained. If a blank material for photomasks is manufactured by forming a thin film of metals, metallic oxides, metallic nitride or dyes thereon by sputtering, vacuum vapor deposition and other methods, the mechanical damage of the support glass by contact exposure, etc. is drastically

reduced.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—114037

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 F 1/00  
C 03 C 17/09  
21/00  
H 01 L 21/30

識別記号

1 0 1

庁内整理番号  
7447—2H  
8017—4G  
8017—4G  
7131—5F

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月7日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ フォトマスク素材

⑮ 特 願 昭56—209812

⑯ 出 願 昭56(1981)12月28日

⑰ 発 明 者 増本邦男

日野市さくら町1番地小西六写  
真工業株式会社内

⑱ 発 明 者 小野栄

日野市さくら町1番地小西六写  
真工業株式会社内

⑲ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番  
2号

⑳ 代 理 人 弁理士 坂口信昭 外1名

明 細 書

1、発明の名称

フォトマスク素材

2、特許請求の範囲

- (1) ガラスをその徐冷炉から重点までの間を少なくとも2時間かけて精密徐冷をし、前記ガラスの厚さ中央の残留歪を $5\mu\text{m}/\text{cm}$ 以下にした後、イオン交換処理したガラス支持体上に、スパッタリング法又は真空蒸着法によって、クロム、タングステン、酸化クロム、窒化クロム、酸化鉄、酸化ケイ素などの金属、金属酸化物又は金属窒化物から成る少なくとも1層の金属層を設けたことを特徴とするフォトマスク素材。
- (2) 前記ガラス支持体上に設けられた金属層が、クロム膜の透光層である特許請求の範囲第1項記載のフォトマスク素材。
- (3) 前記ガラス支持体上に設けられた金属層が、クロム膜の透光層および該透光層上に設けられた酸化クロム膜又は窒化クロム膜の反射防止層である特許請求の範囲第1項記載のフォトマスク素材。

- (4) 前記ガラス支持体上に設けられた金属層が、クロム膜の透光層、該透光層上に設けられた透明性導電層および該透明性導電層上に設けられた酸化クロム膜又は窒化クロム膜の反射防止層である特許請求の範囲第1項記載のフォトマスク素材。

3、発明の詳細な説明

本発明は半導体集積回路及び高密度集積回路の製造工程で用いるフォトマスクに関し、特に支持体のガラス基板を精密徐冷した後、化学強化処理したガラス支持体に金属及び金属酸化物を積層したフォトマスク素材に関する。

従来、IC及びLSIの回路図像形成の為、写真製版に用いられるフォトマスク素材(ハードプレート)は、素材ガラスを砂がけ、平面出し研磨してから洗浄し、スパッタリングあるいは真空蒸着法によってクロム、酸化クロムなどの金属及び金属化合物を積層し、該層上にレジスト膜を塗設した後、可視紫外光、遠紫外光、電子線ビーム、X線の照射で、コンタクトプリント、ステップアンドリピーター、プロジェクション、プロキシミティ

法により露光して、所望パターンを前記ハードプレート面に焼付、転写してフォトレジストを現像し、続いて金属膜を食刻するエッチング液で該ハードプレート面に所望パターンを形成してマスターマスクを製造している。

該マスターマスクを使って、複製する場合は、フォトレジストを塗設したハードプレートあるいは微粒子のリップマン乳剤を用いたエマルジョンプレートに、前記と同様の処理を行って、所望パターンの焼付、転写されたコピーマスクを作る。かかるフォトマスク素材（ハードプレート）を用いて、シリコンウエハーに前記と同様にフォトレジストを塗設し露光、現像、エッチング処理を行ってマスターマスクの画像をシリコンウエハーに転写複製する。

前記工程で作られるハードプレートは露光、転写時の位置合わせ精度及び画像寸法の転写精度は非常に厳しく、 $\pm 0.1\mu$ 以下でなければ使用できないのが現状であり、その精度を維持するためには、その品質規格としてハードプレート自身の平

該プレート表面に傷、クラック、ビット等の欠陥を発生させることになる。また、1ヶのクラックからさらにガラスチップが発生して、これが、該ハードプレート表面にさらに損傷を与えて次から次へと欠陥が発生するという欠陥があった。

このような欠陥を持ったプレートを使って、コピーマスク用のコピープレートあるいはシリコンウエハーに断像転写を行うと傷、クラック、ビットの形状がそのまま転写され、転写されたパターン像にパターンが切断されるパターン切れ、パターンの一部が欠ける虫喰い、パターンとパターンの間を結合するブリッジパターンを作ったり、さらには非図像部にパターン残渣となるブラック・スポットが発生し、最終的転写像となるIC、LSIの歩留りを大きく減少させてしまうという不都合があった。

かかる欠陥の発生を排除するために、素材ガラス表面の組成を変えて強化させる方法として、化学強化法即ちイオン交換処理がある。

しかしながら、従来処理方法によって作製され

面性はオーバーオールで $5\mu$ 以下、さらに厳しくは $3\mu$ 以下が要求される。

また、転写される画像の線巾も $1\sim 3\mu$ 、さらに将来においてはサブミクロンパターンが要求されている。この微細パターンを再現するには、ハードプレートの欠陥は皆無に近いグレードが要求されている。

しかるに、現在一般に製造されているハードプレートのガラス支持体は、フロート法、コルバーン法、縦引法において作られている板ガラスを用いているためガラス表面の強度の目安となる表面の圧縮応力は約 $5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 程度と小さく、何らガラス表面には耐久性（強化法）は付与されていない。このためこのようなガラスを支持体とするハードプレートを使って、複製用の被転写ハードプレートあるいはシリコンウエハーと密着露光した場合、密着時にマスタープレートと転写されるプレート間にガラスチップ、金属チップ、あるいはその他の硬い異物等が介在すると、密着時にハードプレート面に機械的損傷を与えることになる。即ち、

た板ガラスを用いてガラス基板を得、単に前記イオン交換処理によって調整した強化ガラスの支持体とする場合、折角平面出し研磨を行って高平面度のプレートを作ったものでも、前記イオン交換処理工程中にガラス基板は平面度歪みを生じ、本来要求すべき平坦度は得られず、その歩留りは $10\sim 30\%$ となり、生産性、経済性の観点からも適切ではなかった。

前記ガラス基板として歩留りの悪化は、使用素材である板ガラスの量にある。板ガラスの製造工程で溶融状態から板ガラスに成形した後、徐冷、冷却してゆく冷却工程で生じるガラス表面と内部との冷却速度差によって発生する応力による歪が最大の原因であることが知られている。

この歪については、応力分布の不均一さを緩和する方法として一般に加熱炉中で所望時間処理し、応力分布を均等、均質ならしめて後、室温へ冷却して歪を低下させている。

しかしながら、従来の冷却法で得られた通常の板ガラスでは、通常 $10\sim 50\mu/\text{cm}$ 程度の歪が

残留しており本発明で必要とされる $5\mu\text{m}/\text{cm}$ 以下の残留歪値としようとすると、徐冷時間が極めて長くなり生産効率上問題が生ずる。

本発明者等は鋭意研究した結果、残留歪を僅少とする冷却方法を採用することによって、高品質なガラス基板を生産性良く得られることを確認した。

本発明の目的は、かかる欠陥の発生もなく、化学強化処理によっても平面性変化のないガラス支持体に金属及び金属酸化物、金属窒化物等の導電層を堆積し、該層上に感光性樹脂膜層を設けた後において、密着露光を行う時あるいはプレートの取扱時にも機械的損傷を与えないフォトリソグラフィ材を提供することにある。

かかる目的は、ガラスをその徐冷点から歪点までの間を少なくとも2時間かけて精密徐冷をし、前記ガラスの厚さ中央の残留歪を $5\mu\text{m}/\text{cm}$ 以下にした後、イオン交換処理したガラス支持体上に、スパッタリング法又は真空蒸着法によって、クロム、タングステン、酸化クロム、窒化クロム、酸

化鉄、酸化ケイ素などの金属、金属酸化物又は金属窒化物から成る少なくとも1層の金属層を設けたことを特徴とするフォトリソグラフィ材によって達成される。

好ましい一実施態様に従えば、前記ガラス支持体上に設けられた金属層がクロム膜の透光層であるフォトリソグラフィ材であり、他の好ましい一実施態様に従えば、前記ガラス支持体上に設けられた金属層がクロム膜の透光層および該透光層上に設けられた酸化クロム膜又は窒化クロム膜の反射防止層であるフォトリソグラフィ材である。また他の好ましい一実施態様に従えば、前記ガラス支持体上に設けられた金属層がクロム膜の透光層、該透光層上に設けられた透明性導電層および該透明性導電層上に設けられた酸化クロム膜又は窒化クロム膜の反射防止層であるフォトリソグラフィ材である。

通常の板ガラスを得るフロート法、コルバーン法、縦引法においては、成形後、あるいは熱加工後の室温への冷却が速やかであるため板ガラスの断面厚さの中央部分の物理強化法に基づく残留歪

は、 $10\mu\text{m}/\text{cm}$ ～ $50\mu\text{m}/\text{cm}$ と大きな値を示すものであるが、本発明の精密徐冷法では、徐冷点から歪点（ASTM C336-71, JIS R3103において、徐冷処理をする温度の目安として、徐冷点、歪点が規定されている。）までの間を少なくとも2時間かけて、好ましくは20時間～64時間程度の時間をかけて、徐々に温度勾配をつけながら精密に徐冷、冷却してゆくもので、厚み方向中央部分の残留歪を $5\mu\text{m}/\text{cm}$ 以下、好ましくは $2.5\mu\text{m}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}/\text{cm}$ 以下とするものである。前記精密徐冷により板ガラス断面厚さの中央部の残留応力は、測定限界値に近づく程度少ないものとなる。

本発明に用いるガラスは、ソーダ、石灰、シリカを主とした通常板ガラスをはじめ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等の組成要素を含有するガラス及び $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{PbS}$ 等の組成要素を含有する半導体ガラス等を包含する。

本発明における残留歪測定方法は、試料の両断

面を研磨して、試料に偏光をあてて、その透過光をアナライザーで観察する光学的測定法に基づく、ポラリメータで厚味方向に歪を測定する。精密徐冷を行い、断面方向の歪を僅少としたガラス板を用いると次工程のイオン交換処理を行っても、その平坦度の悪化がみられず、良好な高品質のガラス基板が得られる。ここに平坦度とは、サクラ・フラットネステスターを使用し、2インチ×2インチ、2インチ×3インチ、4インチ×4インチ又は5インチ×5インチのガラス基板の両面4方向の平坦度の最高値を測定する。

本発明においては、精密徐冷の後であってイオン交換処理の前に、ガラスを研磨して平坦とすることが望ましい。かかる研磨は、従来用いられる平板研磨機もしくは、回転研磨機を用いて行えばよく、例えば、砂掛けは、 $10\mu\text{m}$ ～ $12\mu\text{m}$ 程度の粒度の小さな砥粒を用い、次に砂掛け、精研削され微細な表面となった板ガラスの表面、裏面にガラス研磨剤の水分散液を供給しながら数時間平均に研磨されるよう機械研磨を行えばよい。なお、ガ

ラス研磨剤としては、カーボランダム、長石粉、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の微小結粒が用いられる。かかるガラス研磨は $\text{CeO}_2$ 含浸ポリウレタンパット等のポリッシャを用いて研磨され、研磨工程中で平坦度を測定しながら、研磨を継続して行き、鏡面状態を得るものである。そして、平坦度が所望の値の範囲に入った後は、ガラス研磨剤を選択し直し、再度研磨を続けて、精度のある平坦度を得る様にする。

イオン交換処理とは、ガラス表面の組成を変え、ることによりガラスの機械的強度及び硬度を増大させたり、表面性質を向上させたりするもので、アルカリ塩（例えば硫酸塩、硝酸塩）の加熱浴中にガラス物体を浸漬し、又はアルカリ塩をガラス物体に塗布して、1時間以上40数時間加熱保持することにより行なわれる素材ガラスの表面強化処理方法である。前記化学強化処理は、ガラス表面のイオン交換処理であって、高温型イオン交換と低温型イオン交換とに大別される。高温型イオン交換は転移温度以上の高温でイオン交換を行い、

れるアルカリより大きいイオン半径を有するアルカリの溶融塩と接触させることにより、たとえば $\text{Li}^+(\text{ガラス}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{溶融塩})$ 、 $\text{Na}^+(\text{ガラス}) \rightleftharpoons \text{K}^+(\text{溶融塩})$ 置換をおこさしめる。この際、アルカリイオンの占有容積の差によりガラス表面層に圧縮応力が発生し、これが冷却後のガラス表面層に残留することで強化することができる。

本発明の前記精密徐冷を行い、断面方向の歪を測定限界値に近ずける程度にまで僅少としたガラス板を用いて、次工程の前記イオン交換処理を行うと、該処理の前後で前記ガラス板の平坦度の悪化はみられず、厳しい規格の品質を有する本発明のフォトマスク素材となるガラス基板を極めて高効率で、生産性良く、製造することができる。

かかるガラス基板には、これにスパッタリング、真空蒸着法等によって金属、金属酸化物又は金属窒化物もしくは染料等の薄膜を、ガラス基板上に形成することでフォトマスク素材とすることができる。スパッタリングは、荷電イオンの衝突で固体原子の結合を断ち、飛散させるもので、高融点、

これによりガラス表面の組成構造を変化させてガラス表面に熱膨張係数の小さい層を形成するものである。高温型イオン交換の代表的な方法は、 $\text{Na}_2\text{O}$ または $\text{K}_2\text{O}$ を含有するガラスを転移温度以上軟化点以下の温度域で $\text{Li}$ 溶融塩と接触させ、 $\text{Na}^+$ あるいは $\text{K}^+(\text{ガラス}) \rightleftharpoons \text{Li}^+(\text{溶融塩})$ 置換をおこさせる。この際、発生する応力（引張応力）はガラスが転移温度以上にあるため緩和され、重のないう状態になるが、これを室温まで冷却したとき、表面層の $\text{Li}$ ガラスと内部の $\text{Na}$ （あるいは $\text{K}$ ）ガラスとの膨張係数の差により、表面に圧縮、内部に引張りの応力が残留することで強化することができる。

また、ガラス中に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ が同時に含有されておれば、イオン交換中に熱膨張係数の非常に小さい $\beta$ -spodumene ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) 結晶を生成し、冷却後のガラス表面に非常に強い圧縮応力を発生させることで強化処理するものである。

低温型イオン交換の基本的な方法は、転移温度をこえない温度域でガラスをそのガラス中に含ま

低蒸気圧の物性、例えばタングステン等の薄膜を、容易につくることができ、また、真空蒸着法は高真空中で金属等を加熱し、金属原子を蒸発飛散させガラス基板等の対象物表面に金属等の薄膜を形成させるもので、クロム、タングステン、酸化クロム、窒化クロム、酸化鉄、酸化ケイ素などの金属、金属酸化物又は金属窒化物等の金属薄膜を容易につくれるものである。

本発明のガラス支持体上にクロムを真空蒸着させ、クロムの金属薄膜層を形成させると、ガラス支持体は透光性のあるガラス基板となるもので、ガラス支持体上に設けた金属薄膜層の層構成によって多様な機能をガラス基板に与えることが可能となってくる。また、酸化クロム膜、窒化クロム膜は反射防止性を示し、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウムの単体膜、酸化インジウムと酸化スズの混合膜、又はこれらの膜に酸化アンチモン、酸化モリブテン、酸化タングステン等を添加したものは、透明導電膜として機能する。



透光性のある前記クロム薄膜層と透明導電性膜層と組合せることで得られるフォトリソグラフィ用マスク材では、ガラス基板を加熱する際、ガラスのアルカリ性成分が表面に析出しても該膜層が吸収層として働き、アルカリ拡散によるピンホールの発生と増加を極力低減させることから、高品質のフォトリソグラフィ用マスク材が得られる。

本発明のフォトリソグラフィ用マスク材は、具備された性能に基づいて種々に適用される。即ち、単層又は多層重畳した前記導電性膜層の層上に更に0.3～2μ程度の感光性樹脂膜を塗設して、所望パターンの像露光を与えて、所望パターンを焼付、転写して感光性樹脂膜（フォトリソグラフィレジスト）を現像し、エッチング処理で薄膜を食刻する等の工程処理に供せられて、IC用フォトリソグラフィ用マスク又はエンコーダ用目盛板として用いられるものである。もしくはE.L.パネル、プラズマ電極パネル等ディスプレイ・デバイス部材又は作製用部材として用いられるものである。

本発明のフォトリソグラフィ用マスク材によれば、支持体ガ

ラスの密着露光による損傷が極めて軽微となり、繰り返し使用によっても、フォトリソグラフィ用マスク材の寿命が延長し、高品質の微細回路が連続して行えるうえに、機械的損傷が激減するため、本発明のフォトリソグラフィ用マスク材を用いた半導体回路及び電子部品用部材等の歩留りが大いに向上することとなる。

以下、実施例により説明するが、本発明に係るフォトリソグラフィ用マスク材は、該実施例に限定されるものではない。

#### 「実施例-1」

厚さ3mmのSiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgOからなるフロートガラスを5インチ×5インチに切断した後、徐冷点540℃から点440℃まで64時間かけて精密徐冷したガラスに、上下面とも砂掛け研磨し、平面出し、中間研磨、仕上研磨した、5インチ×5インチ×2.3mmのガラス基板を460℃で16時間の条件で硝酸カリ溶融塩を用いる低温イオン交換法による化学強化処理したガラス基板（残留歪は第1図に示す）を洗浄して、

スパッタリング法によりクロムと酸化クロムによる二重構造で、その積層膜厚を1200Åとしたハードプレートを作製した。その結果は下記第1表に示す通りである。即ち、化学強化する前にクロムと酸化クロムを積層して平面性を測定し、続いてクロムと酸化クロムを剥離して、化学強化処理した後、上記と同様にクロムと酸化クロムを積層して再び平面性を測定した結果である。即ち、従来方法では平坦度差分 $\Delta x_i = 4.9 \pm 1.6 \mu$ であったものが、本発明の方法によれば $\Delta x_i = 0.6 \pm 0.3 \mu$ となり、平面性変化は大いに改良されている。尚、本発明の方法でも $\Delta x_i$ が0.6μで本発明でいる値の5μよりも大であるのはクロムと酸化クロム膜の積層により、膜の引張応力が作用して平坦度が若干変化しているものであり、ガラスの強化処理による平坦度変化には依存していない。

以下、余白

第 1 表

従 来 方 法			本 発 明 の 方 法		
強化前の積層膜 の平坦度 ( $\mu$ )	強化後の積層膜 の平坦度 ( $\mu$ )	平坦度差分 ( $\mu$ )	強化前の積層膜 の平坦度 ( $\mu$ )	強化後の積層膜 の平坦度 ( $\mu$ )	平坦度差分 ( $\mu$ )
4	7	+ 3	4.0	4.5	+ 0.5
5	9	+ 4	6.0	7.0	+ 1.0
6	9	+ 3	3.0	3.0	0
4	10	+ 6	2.5	3.0	+ 0.5
7	2	- 5	3.0	3.5	+ 0.5
5	11	+ 6	4.5	5.5	+ 1.0
4	12	+ 8	2.0	2.5	+ 0.5
3	7	+ 4	3.0	3.5	+ 0.5
※注1 4.7 ± 1.2	8.4 ± 2.9	4.9 ± 1.6	3.5 ± 1.2	4.0 ± 1.4	0.6 ± 0.3

※注1: 14×1( $\mu$ ) の値を示す。

## 「実施例-2」

実施例1と同様の処理で作製したガラス支持体にクロムと酸化クロム膜を積層したフォトマスク素材を用いて、化学強化処理したプレートと処理していないプレートを用いて、各々のプレートにフォトリソストA2-1350(シブレー社)を0.5 $\mu$ に塗設し、この各々のプレートにマスターマスクを密着露光して焼付け、マスターマスクの画像を転写して本発明と比較のコピーマスクを作製した。この各々のコピーマスクをContact Printer (ORIEL社)に吸収させ、化学強化処理をしていないガラスと密着露光、Contact回数を200回まで行った。そして、測定回数のContact後、本発明のプレートと従来方法のプレートの表面を200倍反射顕微鏡で観察し、ガラス基板に発生した傷、クラック、ピッチの機械的損傷度を比較した。その結果は第2図に示す通りで、本発明の化学強化処理したプレートの損傷は非常に軽微であった。即ち、本発明のガラス基板の表面強度が実使用プレートで耐久性を有することが確認され

た。

## 「実施例-3」

実施例2と同様に作製した化学強化処理していないガラス基板によるコピーマスクと化学強化処理済のガラス基板によるコピーマスクを、各々室内に放置して表面を塵埃で汚した後、同様に処理していないガラスとContactを行った。

この結果を第3図に示す。従来方法で作製したコピーマスクはContact回数に比例して損傷が増大しているが、本発明の方法で作製したコピーマスクの損傷は非常に軽微であった。即ち、本発明のフォトマスク素材によるコピーマスクにおいては、その表面強度が実使用で耐久性を有することが確認された。

## 「実施例-4」

実施例1と同様の処理で化学強化処理したガラスと、化学強化処理をしなかったガラスを用いて0.3rのサファイヤ針の上に、荷重をかけて、ガラス表面に傷がつく負荷荷重をスクラッチテスターを用いて、調べた。

第2表

	傷発生時の荷重
化学強化処理しないガラス	200 ~ 300 g
化学強化処理済ガラス	500 ~ 700 g

第2表から明らかなように、化学強化処理した方が、傷がつきにくいことが判明した。即ち、本発明の精密徐冷したガラス基板のイオン交換法による化学強化処理の効果が実測された。

## 「実施例-5」

実施例3と同様に処理した、下記の積層プレートをContact Printを連続50回行った時の表面に発生したクラック、傷、ビットの発生は以下の通りである。

第3表

積層膜	未処理ガラス (個/cm <sup>2</sup> )	処理ガラス (個/cm <sup>2</sup> )
透明導電性膜付 クロム、酸化クロム膜	1.3 ± 0.7	0.4 ± 0.2
酸化ケイ酸被膜付 クロム、酸化クロム膜	1.7 ± 0.9	0.5 ± 0.3

本発明の多層積層金属薄膜層を有するフォトリソマスク素子が実使用で耐久性を有することが確認された。即ち、本発明の多層積層金属薄膜層は、異物付着等によるピンホールの発生を大に低減させていることが確認された。

## 4、図面の簡単な説明

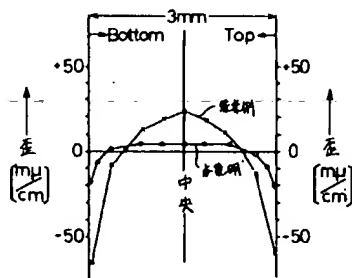
第1図はガラス板の厚さ方向の残留歪を示す。

第2図はガラス基板の機械的損傷度を示す。そして、第3図はコピーマスクの機械的損傷度を示すグラフである。

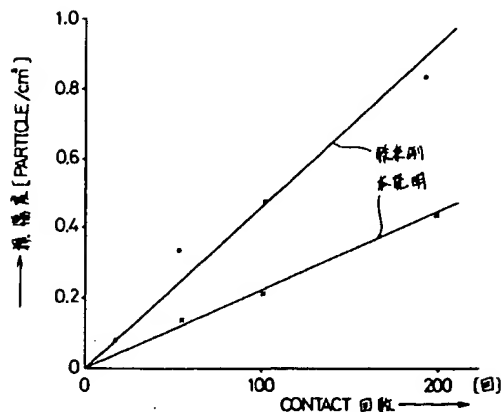
特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 井理士 坂口 信昭  
(ほか/名)

第1図



第2図



第3図

